



⑪ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 36 039 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**G 01 N 27/30**

⑲ Aktenzeichen: 100 36 039.4  
⑳ Anmeldetag: 25. 7. 2000  
㉔ Offenlegungstag: 7. 2. 2002

DE 100 36 039 A 1

⑪ Anmelder:  
Mettler-Toledo GmbH, Greifensee, CH

⑫ Vertreter:  
Weber, W., Dipl.-Ing.(FH), Pat.- u. Rechtsanw., 69120  
Heidelberg

⑬ Erfinder:  
Meier, Peter C., Wohlen, CH

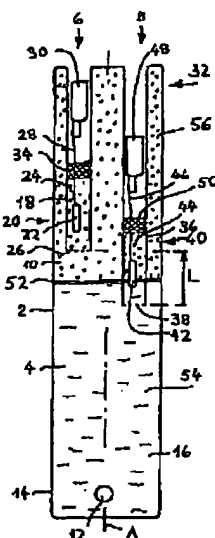
⑭ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

DE	196 33 059 C2
DE	38 18 846 C1
DE	34 05 431 C2
DE	32 28 647 A1
US	54 45 728 A
US	46 08 148

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑮ Messsonde für potentiometrische Messungen, Verfahren zur Überwachung des Altrungszustandes der Messsonde und ihre Verwendung

⑯ Eine Messsonde für potentiometrische Messungen weist ein Gehäuse (2) aus elektrisch isolierendem Material auf, wobei das Gehäuse (2) mindestens einen Hohlraum (4) aufweist, welcher ein primäres Bezugselement (6) sowie einen Elektrolyten (10) enthält. Das Gehäuse (2) weist zudem mindestens eine Öffnung (12) auf, durch die der Elektrolyt (10) mit einer außerhalb des Gehäuses (2) befindlichen Messlösung in Kontakt bringbar ist. Der Hohlraum (4) ist mit einem ionendurchlässigen hochviskosen mikroporösen Polymer ausgefüllt, welches zusammen mit dem Elektrolyten (10) eine Füllmasse (16) bildet. Außerdem enthält der Hohlraum (4) ein sekundäres Bezugselement (8), welches derart angeordnet ist, dass eine von der Öffnung (12) bis zum primären Bezugselement (6) fortschreitende Verarmung (52) an Elektrolyten (10) das sekundäre Bezugselement (8) vor dem primären Bezugselement (6) erreicht.



DE 100 36 039 A 1

DE 100 36 039 A 1

1

## Beschreibung

### Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft eine Messsonde für potentiometrische Messungen gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1, ein Verfahren zur Überwachung des Alterungszustandes der Messsonde sowie eine Verwendung der Messsonde zur Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung.

### Stand der Technik

[0002] Eine weit verbreitete Art von Messsonden für potentiometrische Messungen von Ionenkonzentrationen oder von Redoxpotentialen ist mit einem Diaphragma aus einem porösen Material ausgestattet, über das ein in der Messsonde enthaltener, allgemein in flüssiger Form vorliegender Bezugs- und/oder Brückenelektrolyt mit einer Messlösung in Kontakt bringbar ist. Insbesondere beim Einsatz für die Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung bei chemischen oder mikrobiologischen Verfahren können Verschmutzungen des Diaphragmas auftreten, die zu einer Verfälschung des Messergebnisses führen.

[0003] Aus der DE 34 05 431 C2 ist eine gattungsgemässe Messsonde ohne Diaphragma bekannt, welche für Verschmutzungen wesentlich weniger anfällig ist. Die dort beschriebene Messsonde hat ein Gehäuse aus elektrisch isolierendem Material, wobei das Gehäuse mindestens einen Hohlraum zur Aufnahme eines Bezugselementes und einen Elektrolyten sowie mindestens eine Öffnung aufweist, durch die der Elektrolyt mit einer ausserhalb des Gehäuses befindlichen Messlösung in Kontakt bringbar ist. Der Hohlraum ist mit einem ionendurchlässigen hochviskosen mikroporösen Polymer ausgefüllt, wobei das Polymer und der Elektrolyt zusammen eine Füllmasse bilden. Durch diese Bauweise ist eine hohe Konstanz des am Bezugselement messbaren Potentials auch bei stark verschmutzten Messlösungen gewährleistet, und überdies ist die Messsonde mit Drücken von wesentlich mehr als 10 bar belastbar.

[0004] Ein bekanntes Problem bei Messsonden dieser Gattung besteht darin, dass mit fortschreitender Betriebsdauer der anfänglich im Polymer befindliche Elektrolyt zunehmend in die Messlösung übertritt, wodurch sich im Polymer eine im Inneren des Gehäuses fortschreitende Verarmung an Elektrolyten ergibt, die auch als Alterungsprozess der Messsonde bezeichnet wird. Wenn die Verarmung an Elektrolyten schliesslich das Bezugselement erreicht, stellt sich eine unerwünschte Veränderung des am Bezugselement abgreifbaren Potentials ein. Zur Vermeidung verfälschter Messergebnisse ist es deshalb erforderlich, den Alterungsprozess der Messsonde zu überwachen. Insbesondere sollte eine bevorstehende Ankunft der Verarmung am Bezugselement rechtzeitig, das heisst mit einer angemessenen Vorwarnungszeit, erkennbar sein.

[0005] Zur Lösung dieses Problems ist in der DE 34 05 431 C2 vorgesehen, dass der Elektrolyt eine Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überföhrungszahl in einer wässrigen Lösung des Neutralsalzes ist, wobei das Polymer und die Neutralsalzsuspension zusammen ein Gel bilden, das eine Trübung durch die Neutralsalzpartikel aufweist. Durch diese Ausbildung lässt sich der Alterungszustand der bekannten Messsonde visuell feststellen, da die Trübung des Polymers mit fortschreitender Alterung abnimmt. Der Grund für diese Abnahme liegt darin, dass die feinverteilten Neutralsalzpartikel laufend in Lösung gehen, bis im Endzustand eine Lösung vorliegt, die im wesentlichen keine suspendierten Neutralsalzpartikel enthält und dementsprechend eine stark ver-

2

minderte Trübung aufweist. Dabei wurde festgestellt, dass zwischen einem in ursprünglichem Zustand vorliegenden Bereich des Gels, in dem die Neutralsalzpartikel homogen suspendiert sind, und einem zweiten Bereich, in dem die Neutralsalzpartikel in Lösung gegangen sind, sich eine deutlich sichtbare Verarmungsfront ausbildet, deren Fortschreiten auf einem von der Öffnung des Gehäuses bis hin zum Bezugselement führenden Verarmungsweg visuell verfolgt werden kann. Aus der Lage der Verarmungsfront und ihrer Wanderungsgeschwindigkeit kann auf den Alterungszustand beziehungsweise auf die Geschwindigkeit der Alterung geschlossen werden.

[0006] Ein Nachteil der aus der DE 34 05 431 C2 bekannten Messsonde besteht jedoch darin, dass zur Überwachung des Alterungszustandes ein einwandfreier visueller Zugang zum Hohlraum der Messsonde erforderlich ist. Dies schliesst einerseits die Verwendung eines nicht durchsichtigen Gehäuses aus und ergibt andererseits Probleme bei einer Verschmutzung eines an sich durchsichtigen Gehäuses. Ein weiteres und gravierendes Problem stellt die Verfärbung oder Verschmutzung des im Hohlraum befindlichen Gels, beispielsweise durch aus der Messlösung eindiffundierenden Farbstoff oder durch aus der Lösung eingeschleppte Schmutzpartikel dar, welche die visuelle Erkennung der Verarmungsfront praktisch verunmöglichen können. Nachteilig ist überdies, dass zwecks Sichtbarmachung der Verarmungsfront ein als Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überföhrungszahl in einer wässrigen Lösung des Neutralsalzes vorliegender Elektrolyt vorzusehen ist, was insbesondere die Verwendung anders ausgebildeter Elektrolyten ausschliesst.

### Darstellung der Erfindung

[0007] Aufgabe der Erfindung ist es, eine verbesserte Messsonde bereitzustellen, bei welcher die obigen Nachteile vertrieben werden, sowie ein Verfahren zur Überwachung des Alterungszustandes und eine Verwendung der Messsonde anzugeben.

[0008] Gelöst wird diese Aufgabe durch die im Anspruch 1 definierte Messsonde sowie durch das im Anspruch 17 definierte Verfahren beziehungsweise die im Anspruch 18 definierte Verwendung.

[0009] Dadurch, dass bei der erfindungsgemässen Messsonde der Hohlraum ein sekundäres Bezugselement enthält, welches derart angeordnet ist, dass eine von der Öffnung bis zum primären Bezugselement fortschreitende Verarmung an Elektrolyten das sekundäre Bezugselement vor dem primären Bezugselement erreicht, ist der o Alterungszustand der Messsonde unabhängig von der visuellen Zugänglichkeit des Hohlraums überwachbar. Insbesondere lässt sich die erfindungsgemässe Messsonde auch mit einem nicht durchsichtigen Gehäuse ausstatten oder in eine Armatur einbauen. Darüber hinaus ist die Überwachbarkeit auch bei verschmutztem Gehäuse gewährleistet, was beispielsweise beim Einsatz im Zusammenhang mit verschmutzten oder schaumhaltigen Messlösungen vorteilhaft ist. Da es zudem nicht erforderlich ist, zwecks Sichtbarmachung der Verarmungsfront einen als Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überföhrungszahl in einer wässrigen Lösung des Neutralsalzes vorliegender Elektrolyt vorzusehen, ergibt sich als weiterer Vorteil ein grösserer Spielraum bezüglich des zusammen mit dem Polymer verwendeten Elektrolyten, der insbesondere auch als gesättigte oder annähernd gesättigte Lösung eines Neutralsalzes in einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise eine annähernd gesättigte Lösung von Kaliumchlorid in Wasser vorliegen kann.

DE 100 36 039 A 1

3

[0010] Dadurch, dass man beim erfindungsgemässen Verfahren kontinuierlich oder in zeitlichen Abständen eine zwischen primärem Bezugselement und sekundärem Bezugselement gemessene Potentialdifferenz auf Überschreitung eines vorgegebenen Schwellenwertes und/oder auf Überschreitung einer vorgegebenen Veränderungsrate überwacht, kann man den Alterungszustand der Messsonde zuverlässig überwachen, wobei insbesondere auch eine automatisierte Überwachung möglich ist. Dementsprechend kann die erfindungsgemässe Messsonde mit Vorteil zur Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung verwendet werden.

[0011] Vorteilhafte Ausgestaltungen der Messsonde sind in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

[0012] Bei der Ausgestaltung nach Anspruch 2 ist das primäre Bezugselement als primäre Patrone ausgebildet, die eine primäre Elektrode und einen Primärelektrolyten enthält. Der erforderliche elektrische Kontakt zwischen dem Primärelektrolyten und dem im Hohlraum vorliegenden Elektrolyten kann in bekannter Weise über eine Diffusionsstrecke, beispielsweise aus Glaswolle oder Watte, hergestellt werden. Alternativ kann die primäre Patrone gemäss Anspruch 3 offen ausgebildet sein. Die Wahl des Primärelektrolyten richtet sich unter anderem nach der Bauweise der Primärelektrode, aber auch nach der Zusammensetzung und Beschaffenheit des im Hohlraum vorliegenden Elektrolyten. Insbesondere kann gemäss Anspruch 4 der Primärelektrolyt im Gemisch mit dem gleichen Polymer wie es Bestandteil der Füllmasse ist, vorliegen.

[0013] Die Ansprüche 5 bis 7 definieren vorteilhafte Ausgestaltungen des sekundären Bezugselementes, welches analog wie das primäre Bezugselement ausgebildet sein kann. Weitere bevorzugte Ausgestaltungen des sekundären Bezugselementes ergeben sich aus den Ansprüchen 8 und 9, welche es insbesondere ermöglichen, bei vorgegebenen Abmessungen des Gehäuses einen möglichst fangen Verarmungsweg zwischen der Öffnung und dem primären Bezugselement anzulegen, was sich in einer entsprechend langen Zeitdauer des Alterungsprozesses der Messsonde niederschlägt.

[0014] Die Primärelektrode und/oder die Sekundärelektrode können in an sich bekannter Art als Drahtelektroden ausgebildet sein, beispielsweise als Silberdraht, dessen eines Ende mit Silberchlorid beschichtet ist und in den Primärbeziehungswise Sekundärelektrolyt eingetaucht ist. Alternativ kann gemäss Anspruch 10 mindestens eines der Bezugselemente eine als Leiterbahn ausgebildete Elektrode aufweisen, welche beispielsweise auf der inneren oder äusseren Wandfläche eines patronenförmigen Bezugselementes oder auf der inneren Wandfläche des Gehäuses aufgebracht sein kann.

[0015] Besonders bevorzugte Ausgestaltungen des Elektrolyten sind in den Ansprüchen 11 bis 13 definiert. Dadurch dass gemäss Anspruch 11 der Elektrolyt eine Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überführungszahl in einer Lösung des Neutralsalzes ist, liegt in der gesamten Füllmasse ein erheblicher Vorrat des Elektrolyten vor, was zum Vorteil einer langen Standzeit der Messsonde führt. Als Neutralsalz hat sich insbesondere Kaliumchlorid bewährt, wobei dieses gemäss Anspruch 13 als Suspension von feinteiligen Kaliumchloridpartikeln in einer wässrigen oder teilwässrigen Kaliumchloridlösung ist und wobei die Menge des suspendierten Kaliumchlorids mindestens 30, beispielsweise 30 bis 1500, vorzugsweise 100 bis 800, insbesondere 200 bis 400, Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers beträgt.

[0016] Gemäss Anspruch 14 ist die Messsonde als Bezugselektrode ausgebildet, wodurch sie als Referenzelement

4

beispielsweise für eine pH-Elektrode oder eine andere Messelektrode geeignet ist. Demgegenüber ist die Messsonde gemäss Anspruch 15 als Hinstabmesskette ausgebildet und weist damit den Vorteil einer besonders kompakten Bauweise und einer einfachen Bedienbarkeit auf.

[0017] Eine bevorzugte Messsonde ist in Anspruch 16 definiert. Dadurch, dass Mittel zur Überwachung einer Potentialdifferenz zwischen primärem Bezugselement und sekundärem Bezugselement vorgesehen sind, ist die Messsonde für die Verwendung bei automatisierten Prozessen, beispielsweise zur Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung besonders geeignet.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0018] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend anhand der Zeichnungen näher beschrieben, dabei zeigen:

[0019] Fig. 1 eine als Bezugselektrode ausgebildete Messsonde, im Längsschnitt;

[0020] Fig. 2 eine Messsonde mit verlängertem Verarmungsweg, in verkürzter Darstellung, im Längsschnitt;

[0021] Fig. 3 den oberen Teil einer weiteren Messsonde mit verlängertem Verarmungsweg, im Längsschnitt.

#### Wege zur Ausführung der Erfindung

[0022] Die Fig. 1 zeigt eine als Bezugselektrode ausgebildete Messsonde mit einem üblicherweise als Elektroden-schaft bezeichneten rohrartigen Gehäuse 2 aus elektrisch isolierendem Material, beispielsweise aus Glas oder aus einem Kunststoff wie einem Polyaryletherketon (PAEK), insbesondere Polyetheretherketon (PEEK). Das Gehäuse 2 weist einen Hohlraum 4 auf, welcher ein primäres Bezugselement 6, ein sekundäres Bezugselement 8 sowie einen Elektrolyten 10 enthält. Eine Öffnung 12 des Gehäuses 2 ist dazu vorgesehen, beim Eintauchen der Messsonde in eine in der Figur nicht dargestellte Messlösung den Elektrolyten 10 mit der Messlösung in Kontakt zu bringen. Im gezeigten Beispiel ist die Öffnung 12 durch eine durchgehende Bohrung in einem endständigen Bereich 14 des Gehäuses 2 gebildet. Der Hohlraum 4 ist mit einem ionendurchlässigen hochviskosen mikroporösen Polymer ausgefüllt, welches zusammen mit dem Elektrolyten 8 eine Füllmasse 16 bildet. Um ein Ausfliessen der Füllmasse 16 durch die Öffnung 12 zu verhindern, sollte die Füllmasse bei den vorgesehenen Betriebstemperaturen der Messsonde zähflüssig oder sogar fest sein. Diesbezüglich hat sich als die Füllmasse bildendes Polymer ein Copolymer von Acrylamid und  $\text{NN}^1$ -Methylen-bis-acrylamid bewährt.

[0023] Das primäre Bezugselement 6 ist als einseitig offene Patrone 18 ausgebildet, welche eine Primärelektrode 20 mit bekanntem Potential enthält. Beispielsweise ist die Primärelektrode als Ag/AgCl-Elektrode ausgestaltet, die einen chlorierten Silberdraht 22 aufweist, der in einen Primärelektrolyten 24 eingetaucht ist. Um ein Ausfliessen des Primärelektrolyten 24 am offenen Ende 26 der Patrone 18 zu verhindern, ist dieser in die Poren eines ionendurchlässigen mikroporösen Polymers, vorzugsweise desselben wie es Bestandteil der Füllmasse 16 ist, eingeschlossen. In dem dem offenen Ende 26 gegenüberliegenden Teil des primären Bezugselementes 6 ist ein über eine drahtförmige Zuleitung 28, beispielsweise einen Platindraht, mit der Primärelektrode 20 verbundener Steckkontakt 30 vorgesehen, über den eine Verbindung mit im Kopfteil 32 oder ausserhalb des Gehäuses 2 angeordneten Anschlusselementen hergestellt werden kann. Ausserdem ist innerhalb des primären Bezugselementes 6 eine Dichtung 34, beispielsweise eine Glas- oder

DE 100 36 039 A 1

5

Kunststoffdichtung vorgesehen, durch die eine Berührung des Steckkontaktes 30 mit dem Primärelektrolyten 24 verhindert wird. Anstelle der endständigen Öffnung 26 kann gewünschtenfalls eine laterale Öffnung vorgesehen sein.

[0024] Im Beispiel der Fig. 1 ist das sekundäre Bezugselement 8 im wesentlichen identisch ausgebildet wie das primäre Bezugselement 6 und beinhaltet dementsprechend eine Patrone 36 mit einem offenen Ende 38, welche eine als Ag/AgCl-Elektrode ausgestaltete Sekundärelektrode 40 mit einem chlorierten Silberdraht 42 aufweist, der in einen Sekundärelektrolyten 44 eingetaucht ist. Der Sekundärelektrolyt 44 ist in die Poren eines Ionendurchlässigen mikroporösen Polymers, vorzugsweise desselben wie es Bestandteil der Füllmasse 16 ist, eingeschlossen. Ausserdem weist das sekundäre Bezugselement 8 einen über eine drahtförmige Zuleitung 46, beispielsweise einen Platindraht, mit der Sekundärelektrode 40 verbundenen Steckkontakt 48 auf, über den eine Verblindung mit im Kopfteil 32 oder ausserhalb des Gehäuses 2 angeordneten Anschlusselementen hergestellt werden kann. Innerhalb des sekundären Bezugselementes 8 ist überdies eine Dichtung 50, beispielsweise eine Glas- oder Kunststoffdichtung vorgesehen, durch die eine Berührung des Steckkontaktes 48 mit dem Sekundärelektrolyten 44 verhindert wird.

[0025] Wie aus der Fig. 1 hervorgeht, sind primäres Bezugselement 6 und sekundäres Bezugselement 8 längsverschiebbar zueinander angeordnet, wobei das offene Ende 26 der primären Bezugselementes 6 weiter entfernt von der Öffnung 12 ist als das offene Ende 38 des sekundären Bezugselementes 8. Wie nachfolgend noch näher erläutert wird, bewirkt die beschriebene Anordnung, dass eine von der Öffnung 12 bis zum primären Bezugselement 6 fortschreitende Verarmung an Elektrolyten 10 das sekundäre Bezugselement 8 vor dem primären Bezugselement 6 erreicht.

[0026] Der Elektrolyt 10 und vorzugsweise auch der Primärelektrolyt 24 und der Sekundärelektrolyt 44 beinhaltet vorzugsweise eine Suspension von feinteiligen Kaliumchlorid-Partikeln in einer wässrigen Kaliumchloridlösung, wobei die Menge des suspendierten Kaliumchlorids mindestens 30, beispielsweise 30 bis 1500, vorzugsweise 100 bis 800, insbesondere 200 bis 400, Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers beträgt. Anstelle einer wässrigen kann auch eine teilwässrige Kaliumchloridlösung verwendet werden, beispielsweise eine Lösung von Kaliumchlorid in einem Gemisch von Wasser und Glycerin oder Äthylenglykol, wodurch eine Verringerung des Wasserdampfpartialdruckes erreicht wird, was insbesondere für den Einsatz bei einer erhöhten Betriebstemperatur erwünscht ist. Alternativ können der Elektrolyt 10 und/oder der Primärelektrolyt 24 und/oder der Sekundärelektrolyt 44 zusammen mit dem Polymer einen Festkörperelektrolyten bilden.

[0027] Mit zunehmender Alterung bzw. fortschreitender Betriebsdauer der Messsonde tritt der anfänglich in der Füllmasse 16 befindliche Elektrolyt 10, d. h. die Kalium- und Chloridionen, zunehmend in die Messlösung über, wodurch sich im Hohlraum 4 eine von der Öffnung 12 her ins Innere der Messsonde fortschreitende Verarmungsfront 52 ausbildet. Die Verarmungsfront stellt dabei eine Grenze zwischen einem verarmten Teil 54 der Füllmasse 16, in welchem die Kaliumchloridpartikel aufgelöst wurden, und einem nicht verarmten Teil 56 dar, in welchem noch Kaliumchloridpartikel vorhanden sind.

[0028] Anstelle der Suspension von Kaliumchloridpartikeln kann als Elektrolyt auch eine annähernd gesättigte Lösung, beispielsweise eine ungefähr 3-molare wässrige Lösung von Kaliumchlorid verwendet werden. Dies führt aller-

6

dings zum Nachteil einer verkürzten Standzeit, da der in der Füllmasse 16 anfänglich verteilte Vorrat an Kaliumchlorid geringer ist als bei einem als Suspension vorliegenden Elektrolyten.

[0029] Im Beispiel der Fig. 1 schreitet die Verarmungsfront 52 im wesentlichen entlang der Längsachse A des Gehäuses 2 fort. Nachdem die Verarmungsfront 52, wie in der Fig. 1 dargestellt, das offene Ende 38 des sekundären Bezugselementes 8 erreicht und bereits überschritten hat, stellt sich auch im Inneren des sekundären Bezugselementes 8, d. h. im Sekundärelektrolyten 44 eine Verarmung ein. Als Folge hiervon ergibt sich eine Veränderung des bis anhin konstanten Potentials  $V_2$  der Sekundärelektrode 40. Im weiteren Verlauf würde die Verarmungsfront 52 auch das primäre Bezugselement 6 erreichen und dort eine Veränderung des Potentials  $V_1$  der Primärelektrode 20 hervorufen.

[0030] Bei der Verwendung der Messsonde wird das primäre Bezugselement 6 in an sich bekannter Weise für die bestimmungsgemässe potentiometrische Messung, beispielsweise zur Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung, eingesetzt. Da aufgrund der längsverschobenen Anordnung der beiden Bezugselemente ab dem Zeitpunkt einer durch die Elektrolytverarmung verursachten Potentialveränderung an der Sekundärelektrode 40 bis zum Eintreten einer unerwünschten Potentialveränderung an der Primärelektrode 20 eine zeitliche Verzögerung besteht, kann das Auftreten einer Veränderung der Potentialdifferenz  $V_1 - V_2$  als Vorankündigung der unerwünschten Potentialveränderung an der Primärelektrode 20 herangezogen werden. Die besagte Zeitverzögerung hängt einerseits vom Längsversatz L der beiden Bezugselemente und andererseits von der Geschwindigkeit ab, mit der die Verarmungsfront 52 fortschreitet, wobei diese Geschwindigkeit sowohl von den Materialeigenschaften der Füllmasse 16 als auch von den Betriebsbedingungen der Messsonde abhängt. Für ein vorgegebenes Einsatzgebiet lässt sich die Zeitverzögerung ohne weiteres anhand von Vorversuchen ermitteln. Falls die Primärelektrode 20 und die Sekundärelektrode 40 im wesentlichen identisch sind, beträgt die Potentialdifferenz  $V_1 - V_2$  anfänglich, d. h. bei noch nicht verarmtem Elektrolyten, im wesentlichen Null.

[0031] Zur Überwachung des Alterungszustandes der Messsonde ist es zweckmässig, kontinuierlich oder in zeitlichen Abständen die Potentialdifferenz  $V_1 - V_2$  auf Überschreitung eines vorgegebenen Schwellenwertes zu überwachen. Zusätzlich oder alternativ hierzu kann die Potentialdifferenz  $V_1 - V_2$  auf Überschreitung einer vorgegebenen Veränderungsrate überwacht werden. Bei erfolgter Überschreitung sind umgehend oder nach einer vorgegebenen zusätzlichen Betriebsdauer geeignete Massnahmen zu treffen, beispielsweise ist die Messsonde zu ersetzen oder deren Füllmasse zu regenerieren.

[0032] Die Fig. 2 zeigt eine Messsonde mit stark verlängertem Verarmungsweg. Die Messsonde weist ein rohrartiges Gehäuse 102 aus elektrisch isolierendem Material, beispielsweise aus Glas oder aus einem Kunststoff wie einem Polyäthylenerketon (PAEK), insbesondere Polyetheretherketon (PEEK). Ein Hohlraum 104 des Gehäuses 102 enthält ein primäres Bezugselement 106, ein sekundäres Bezugselement 108 sowie einen Elektrolyten 110, wobei eine Öffnung 112 in einem Endbereich 114 des Sondengehäuses 102 vorgesehen ist. Der Hohlraum 104 ist mit einem ionendurchlässigen hochviskosen mikroporösen Polymer ausgefüllt, welches zusammen mit dem Elektrolyten 110 eine Füllmasse 116 bildet, die vorzugsweise dieselbe Zusammensetzung aufweist wie im Ausführungsbeispiel der Fig. 1.

[0033] Wie aus der Fig. 2 hervorgeht, beinhaltet das patronenförmig ausgebildete primäre Bezugselement 106 ein ein-

# DE 100 36 039 A 1

7

8

seitig offenes Innenrohr 118, welches im wesentlichen parallel zur Längsachse des Gehäuses 102 angeordnet ist, wobei das offene Ende 120 des Innenrohrs 118 von der Öffnung 112 des Sondengehäuses 102 abgewandt ist. Das primäre Bezugselement 106 enthält eine Primärelektrode 122 mit bekanntem Potential, wobei diese im gezeigten Beispiel als Ag/AgCl-Elektrode ausgestaltet ist, die einen endständig chlorierten Silberdraht 124 aufweist, der in einen Primärelektrolyten 126 eingetaucht ist. Um ein Ausfließen des Primärelektrolyten 126 am offenen Ende 120 des Innenrohrs 118 zu verhindern, ist dieser in die Poren eines ionendurchlässigen mikroporösen Polymers, vorzugsweise desselben wie es Bestandteil der Füllmasse 116 ist, eingeschlossen. Der chlorierte Endabschnitt 128 des Silberdrahtes 124 ist vorteilhafterweise in der Nähe des verschlossenen Endes 130 des Innenrohrs 118 angeordnet. Eine drahtförmige Zuleitung 132, beispielsweise ein Platindraht, führt vom Silberdraht 124 über eine im Kopfteil 134 des Gehäuses 102 angeordnete Dichtung 136, beispielsweise eine Glas- oder Kunststoffdichtung, zu einem externen Steckkontakt 138. [0034] Das sekundäre Bezugselement 108 ist im endnahen Bereich des Innenrohrs 118 angeordnet und umfasst eine Sekundärelektrode 140 mit einem endständig chlorierten Silberdraht 142, der in einen nahe beim offenen Ende 120 des Innenrohrs 118 befindlichen Teil des Primärelektrolyten 126 getaucht ist, welcher somit auch als Sekundärelektrolyt wirkt. Die Sekundärelektrode 140 ist über eine drahtförmige Zuleitung 144 über die im Kopfteil 134 des Gehäuses 102 angeordnete Dichtung 136 mit einem externen Steckkontakt 146 verbunden.

[0035] Aus der Fig. 2 ist ersichtlich, dass der Verarmungsweg von der Öffnung 112 zunächst nach oben bis zum offenen Ende 120 des Innenrohrs 118 und von dort innerhalb des Innenrohrs 118 nach unten bis annähernd an das verschlossene Ende 130 führt. In der Fig. 2 ist eine bereits bis ins Innenrohr 118 fortgeschrittene Verarmungsfront 148 dargestellt.

[0036] Alternativ zur Ausgestaltung der Fig. 2 kann gemäß der Fig. 3 die Sekundärelektrode 140a ausserhalb des Innenrohrs 118 angeordnet sein, wobei der endständig chlorierte Silberdraht 142a vorzugsweise in einen unmittelbar ausserhalb des offenen Endes 120 befindlichen Teil des Elektrolyten 110 eingetaucht ist.

[0037] Anstelle der in den Figuren dargestellten Drahtelektroden können an sich bekannte Leiterbahnelektroden vorgesehen sein, welche entsprechend der Anordnung nach einem der obigen Ausführungsbeispiele auf der inneren oder äusseren Wandfläche eines patronenförmigen Bezugselementes oder auf der inneren Wandfläche des Sondengehäuses aufgebracht sein können.

[0038] Neben den oben beschriebenen, als Bezugselektroden für die Messung von Ionenkonzentrationen oder Redoxpotentialen ausgebildeten Ausgestaltungen kann die erfindungsgemässe Messsonde auch als Einstabmesskette ausgebildet sein. Zu diesem Zweck ist die Messsonde zusätzlich mit einer Messelektrode, beispielsweise mit einer pH-Elektrode auszustatten. Vorzugsweise ist dann die Messelektrode in an sich bekannter Weise als zentrisches Längsrohr innerhalb einer ringförmig ausgebildeten Bezugselektrode angeordnet, wie beispielsweise der Fig. 4 der DE 34 05 431 C2 entnehmbar ist.

## Bezugszeichenliste

- 2 Gehäuse
- 4 Hohlraum von 2
- 6 primäres Bezugselement
- 8 sekundäres Bezugselement

- 10 Elektrolyt
- 12 Öffnung von 2
- 14 Endbereich von 2
- 16 Füllmasse
- 18 Patrone von 6
- 20 Primärelektrode
- 22 chlorierter Silberdraht von 20
- 24 Primärelektrolyt
- 26 offenes Ende von 18
- 28 Zuleitung für 20
- 30 Steckkontakt für 28
- 32 Kopfteil von 2
- 34 Dichtung von 18
- 36 Patrone von 8
- 38 offenes Ende von 36
- 40 Sekundärelektrode
- 42 chlorierter Silberdraht von 40
- 44 Sekundärelektrolyt
- 46 Zuleitung für 40
- 48 Steckkontakt für 46
- 50 Dichtung von 36
- 52 Verarmungsfront
- 54 verarmter Teil von 16
- 56 nicht verarmter Teil von 16
- 102 Gehäuse
- 104 Hohlraum von 102
- 106 primäres Bezugselement
- 108, 108a sekundäres Bezugselement
- 110 Elektrolyt
- 112 Öffnung von 102
- 114 Endbereich von 102
- 116 Füllmasse
- 118 Innenrohr
- 120 offenes Ende von 118
- 122 Primärelektrode
- 124 chlorierter Silberdraht von 122
- 126 Primärelektrolyt
- 128 chlorierter Endabschnitt von 124
- 130 verschlossenes Ende von 118
- 132 Zuleitung für 122
- 134 Kopfteil von 102
- 136 Dichtung von 102
- 138 Steckkontakt für 132
- 140, 140a Sekundärelektrode
- 142, 142a chlorierter Silberdraht von 140
- 144 Zuleitung für 140
- 146 Steckkontakt für 144
- 148 Verarmungsfront
- A Längsachse von 2
- L Längsverlauf zwischen 6 und 8
- V<sub>1</sub> Potential der Primärelektrode
- V<sub>2</sub> Potential der Sekundärelektrode

## Patentansprüche

1. Messsonde für potentiometrische Messungen, mit einem Gehäuse (2; 102) aus elektrisch isolierendem Material, wobei das Gehäuse (2; 102) mindestens einen Hohlraum (4; 104) aufweist, welcher ein primäres Bezugselement (6; 106) sowie einen Elektrolyten (10; 110) enthält, wobei das Gehäuse (2; 102) zudem mindestens eine Öffnung (12; 112) aufweist, durch die der Elektrolyt (10; 110) mit einer ausserhalb des Gehäuses (2; 102) befindlichen Messlösung in Kontakt bringbar ist, und wobei der Hohlraum (4; 104) mit einem ionendurchlässigen hochviskosen mikroporösen Polymer ausgefüllt ist, welches zusammen mit dem Elektrolyten (10; 110) eine Füllmasse (16; 116) bildet, dadurch ge-

# DE 100 36 039 A 1

9

10

kennzeichnet, dass der Hohlraum (4; 104) ein sekundäres Bezugselement (8; 108) enthält, welches derart angeordnet ist, dass eine von der Öffnung (12; 112) bis zum primären Bezugselement (6; 106) fortschreitende Verarmung (52; 148) an Elektrolyten (10; 110) das sekundäre Bezugselement (8; 108) vor dem primären Bezugselement (6; 106) erreicht.

2. Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das primäre Bezugselement (6; 106) als primäre Patrone (18; 118) ausgebildet ist, die eine Primärelektrode (20; 122) und einen Primärelektrolyten (24; 126) enthält.

3. Messsonde nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die primäre Patrone (18; 118) mit einer primären Durchtrittsöffnung (36; 120) versehen ist.

4. Messsonde nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Primärelektrolyt (24; 126) im Gemisch mit dem gleichen Polymer wie es Bestandteil der Füllmasse (16; 116) ist, vorliegt.

5. Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das sekundäre Bezugselement (8) als sekundäre Patrone (36) ausgebildet ist, die eine Sekundärelektrode (40) und einen Sekundärelektrolyten (44) enthält.

6. Messsonde nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die sekundäre Patrone (36) mit einer sekundären Durchtrittsöffnung (38) versehen ist.

7. Messsonde nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Sekundärelektrolyt (44) im Gemisch mit dem gleichen Polymer, wie es Bestandteil der Füllmasse (16) ist, vorliegt.

8. Messsonde nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das sekundäre Bezugselement (108) eine Sekundärelektrode (140) aufweist, deren eines Ende (128) in den Primärelektrolyten (126) eingetaucht ist.

9. Messsonde nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das sekundäre Bezugselement (108a) eine Sekundärelektrode (140a) aufweist, deren eines Ende (142a) in den ausserhalb der primären Patrone (118) befindlichen Elektrolyten (10) eingetaucht ist.

10. Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eines der Bezugselemente eine als Leiterbahn ausgebildete Elektrode aufweist.

11. Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt (10; 110) eine Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überföhrungszahl in einer Lösung des Neutralsalzes ist.

12. Messsonde nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Neutralsalz Kaliumchlorid ist.

13. Messsonde nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt (10; 110) eine Suspension von feinteiligen Kaliumchloridpartikeln in einer wässrigen oder tellwässrigen Kaliumchloridlösung ist, wobei die Menge des suspendierten Kaliumchlorids mindestens 30, beispielsweise 30 bis 1500, vorzugsweise 100 bis 800, insbesondere 200 bis 400, Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers beträgt.

14. Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Bezugselektrode ausgebildet ist.

15. Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Einstabmesskette ausgebildet ist.

16. Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Mittel zur Überwachung einer Potentialdifferenz ( $V_1 - V_2$ ) zwischen primärem Bezugselement (6; 106) und sekundärem Bezugselement (8; 108;

108a) aufweist.

17. Verfahren zur Überwachung des Alterungszustandes der Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man kontinuierlich oder in zeitlichen Abständen eine zwischen primärem Bezugselement (6; 106) und sekundärem Bezugselement (8; 108; 108a) gemessene Potentialdifferenz ( $V_1 - V_2$ ) auf Überschreitung eines vorgegebenen Schwellenwertes und/oder auf Überschreitung einer vorgegebenen Veränderungsrate überwacht.

18. Verwendung der Messsonde nach Anspruch 1 zur Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3405431 A1

⑤ Int. Cl. 3:  
G01N 27/50  
C 12 M 1/36

⑦ Aktenzeichen: P 34 05 431.8  
② Anmeldetag: 15. 2. 84  
④ Offenlegungstag: 28. 3. 85

Behörden eigen

DE 3405431 A1

③ Unionspriorität: ② ③ ③  
07.09.83 CH 4889-83

⑦ Anmelder:  
Proton AG, Zug, CH

⑦ Vertreter:  
Henkel, G., Dr.phil.; Feiler, L., Dr.rer.nat.; Hänzle, W.,  
Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑦ Erfinder:  
Brinkmann, Heinz-Jürgen, 6000 Frankfurt, DE;  
Böhler, Hans, Dr., Mettmensstetten, CH; Lohrum,  
Albert, 6000 Frankfurt, DE

⑤ Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:  
DE-AS 24 12 577  
DE-OS 31 00 302  
DE-OS 30 40 269  
DE-OS 23 49 299  
US 41 28 456  
DE-Buch: Karl Cammann, Springer Verlag, Berlin  
Heidelberg New York: Das Arbeiten mit  
ionenselektiven Elektroden, Zweite, überarbeitete  
und erweiterte Aufl., 1977, Kap. 3.3.2-3.3.5;

⑤ Meßsonde zu potentiometrischer Messung von Ionenkonzentrationen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung

Meßsonde, bei der der Elektrolyt in Form eines in situ gebildeten hochviskosen Gels aus einem ionendurchlässigen Polymer und einer Neutralsalzsuspension vorliegt. Die im Gel homogen suspendierten Neutralsalzpartikeln bewirken eine Trübung des Gels, deren Abnahme aufgrund der Auflösung der suspendierten Neutralsalzpartikeln im Verlauf der Alterung den jeweiligen Alterungszustand anzeigt.

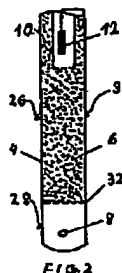


Fig. 2

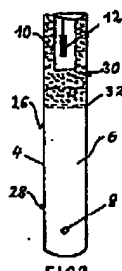


Fig. 3

BUNDESDRUCKEREI 02. 85 508 013/520

15/80

DE 3405431 A1



15.00.00

3405431

# P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Messsonde zur potentiometrischen Messung von Ionenkonzentrationen mit einem Gehäuse aus elektrisch isolierendem Material, wobei das Gehäuse mindestens einen Hohlraum zur Aufnahme eines Bezugselementes und eines Elektrolyten und mindestens eine Öffnung aufweist, durch die der Elektrolyt mit einer ausserhalb des Gehäuses befindlichen Messlösung in Kontakt gebracht werden kann, und einem den Hohlraum mindestens teilweise ausfüllenden ionendurchlässigen Polymer, in dessen Poren der Elektrolyt eingeschlossen ist, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer in situ im Gehäuse (4,42) gebildet ist und den vom Gehäuse (4,42) umschlossenen Hohlraum ausfüllt, dass es mikroporös, hochviskos, mechanisch stabil und mit Drücken  $\geq 10$  bar belastbar ist, dass der Elektrolyt (6,48) eine Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Ueberführungszahl in einer wässrigen Lösung des Neutralsalzes ist, wobei das Polymer und die Neutralsalzsuspension zusammen ein Gel bilden, das eine Trübung durch die Neutralsalzpartikel aufweist.
2. Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein Homo- oder Copolymer von Acrylamid oder Methacrylamid, Acrylsäure oder Methacrylsäure, Hydroxyalkylmethacrylat, Vinylalkohol oder ein Epoxyd oder Polyvinylpyrrolidon, vorzugsweise ein Copolymer von Acrylamid und N,N<sup>1</sup>-Methylen-bis-acrylamid, ist.

3405431

- 2 -

3405431

3. Messsonde nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer eine Porengrösse aufweist, die in der Grössenordnung des Radius der Wassermoleküle liegt und vorzugsweise  $\leq 30 \times 10^{-10}$  m beträgt.
4. Messsonde nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein feinteiliges Oxyd, wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , vorzugsweise Kieselgel, enthält.
5. Messsonde nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer Kieselgel in einer Menge von 30 bis 1000, vorzugsweise 100 bis 400, insbesondere 200 bis 300, Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers, enthält.
6. Messsonde nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Kieselgel eine Teilchengrösse im Bereich von 0,01 bis 0,5, vorzugsweise 0,03 bis 0,2, insbesondere 0,05 bis 0,15, mm aufweist.
7. Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Neutralsalz Kaliumchlorid ist.
8. Messsonde nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt (6,48) eine Suspension von feinteiligen Kaliumchloridpartikeln in einer wässrigen oder teilwässrigen Kaliumchloridlösung ist, wobei die Menge des

15.02.04

- 3 -

3405431

suspendierten Kaliumchlorids mindestens 30, beispielsweise 30 bis 1500, vorzugsweise 100 bis 800, insbesondere 200 bis 400, Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers, beträgt.

9. Messsonde nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Kaliumchlorid eine Teilchengrösse von 0,01 bis 0,5, vorzugsweise 0,03 bis 0,2, insbesondere 0,05 bis 0,15, mm aufweist.
10. Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein den Wasserdampfpartialdruck erniedrigendes Mittel, vorzugsweise Glycerin oder Aethylenglykol, enthält.
11. Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in dem aus Polymer und Neutralsalzsuspension gebildeten Gel ein als Patrone ausgebildetes Bezugselement (10) mit einer Elektrode (12) und einem inneren Bezugselektrolyten (14) untergebracht ist.
12. Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Bezugselement (10) als einseitige offene Patrone mit einem offenen Ende (16) ausgebildet ist und der innere Bezugselektrolyt (14) im Gemisch mit dem gleichen Polymer, wie es Bestandteil des Gels ist, vorliegt.
13. Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Bezugselektrode (2) ausgebildet ist.

INVENTION

3405431

- 4 -

14. Messonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Einstabmesskette (40) ausgebildet ist.
15. Verfahren zur Herstellung der Messonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Lösung eines Neutralsalzes herstellt, diese mit feinteiligen Neutralsalzpartikeln versetzt, die so erhaltene Suspension mit mindestens einem zur Bildung des Polymers erforderlichen Monomer oder Präpolymer vermischt, dem Monomer bzw. Präpolymer ein feinteiliges Oxyd zusetzt, das so erhaltene, in flüssiger Form vorliegende Gemisch in das Gehäuse einbringt und dort bis zum Erreichen einer vorgegebenen Viskosität polymerisiert, wobei man für eine homogene Verteilung der Neutralsalzpartikeln in dem bei der Polymerisation gebildeten Gel sorgt.
16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man als Neutralsalz Kaliumchlorid verwendet und dieses in eine Suspension überführt, indem man festes Kaliumchlorid in einer 3-molaren Kaliumchloridlösung suspendiert.
17. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Monomer oder dem Präpolymer einen Vernetzer, gegebenenfalls zusammen mit einem Vernetzungskatalysator, zusetzt.

15.02.04

3405431

- 5 -

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man als Monomer Acrylamid und als Vernetzer N,N<sup>1</sup>-Methylen-bis-acrylamid verwendet.
19. Verwendung der Messonde nach Anspruch 1 zur Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung.
20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass man die Messonde bei Drücken bis zu 40 bar einsetzt.

Henkel, Pfenning, Feiler, Hänzel & Meinig

- 6- 3405431

Proton AG  
Lindenweg 1  
6300 Zug  
Schweiz

Patentanwälte

European Patent Attorneys  
Zugelassene Vertreter vor dem  
Europäischen Patentamt

Dr. phil. G. Henkel, München  
Dipl.-Ing. J. Pfenning, Berlin  
Dr. rer. nat. L. Feiler, München  
Dipl.-Ing. W. Hänzel, München  
Dipl.-Phys. K. H. Meinig, Berlin  
Dr. Ing. A. Butenschön, Berlin

Mühlstraße 37  
D-8000 München 80

Tel.: 089/982085-87  
Telex: 0529802 hnk1 d  
Telegramme: ellipsoid

15. Februar 1984

P-1307/wa/gs

Messsonde zu potentiometrischer Messung

von Ionenkonzentrationen, Verfahren zu deren Herstellung

und ihre Verwendung

- 8 -  
7

3405431

**Messsonde zu potentiometrischer Messung von Ionenkonzentrationen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung**

---

Die Erfindung betrifft ein Messsonde zur potentiometrischen Messung von Ionenkonzentrationen gemäss Oberbegriff des Anspruches 1, ein Verfahren zu ihrer Herstellung gemäss Oberbegriff des Anspruches 13 und die Verwendung der Messsonde zur Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung.

Es sind zahlreiche Messsonden zur potentiometrischen Messung von Ionenkonzentrationen bzw. Ionenaktivitäten in vielfältiger Ausgestaltung bekannt. Diese sind allgemein mit einem Diaphragma, z.B. einem porösen Keramikstift, ausgestattet, über das ein in der Messsonde enthaltener, allgemein in flüssiger Form vorliegender Bezugs- und/oder Brückenelektrolyt mit einer Messlösung in Kontakt gebracht werden kann. Werden derartige Messsonden insbesondere für die Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung bei mikrobiologischen Verfahren eingesetzt, so können dort auftretende Verschmutzungen des Diaphragmas zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen und grosse Messfehler von bis zu 60 mV ergeben. Es ist bekannt, dass die Mehrzahl der falschen Ergebnisse auf diesem Umstand beruht.

Ausserdem sind Messsonden bekannt, die einen gelartigen Elektrolyten enthalten. Da dieser bei den bekannten Messsonden bereits in gelierter Form in das Sondengehäuse eingebracht wird, sind Hohlräume innerhalb des Gehäuses unvermeidlich, so dass diese Messsonden allgemein nur mit Drücken bis zu 10 bar belastbar sind.

- 7 -  
8

3405431

Aus der DE-OS 31 00 302 ist weiterhin eine zur Analyse von Mikromengen biologischer Flüssigkeiten geeignete Messsonde bekannt, bei der die zur Probe führende Gehäuseöffnung mit einem eine wässrige Neutralsalzlösung enthaltenden Gel verschlossen ist, wobei der von dem Gehäuse umschlossene Hohlraum von dieser Salzlösung und/oder dem Gel ganz oder teilweise ausgefüllt ist. Das dabei verwendete Gel weist eine verhältnismässig niedrige Viskosität und eine verhältnismässig hohe Permeabilität für Wasser auf, was einerseits zur Folge hat, dass diese Sonde nur bei konstanten und unkritischen Bedingungen (konstante Temperatur, z.B. 37° C, drucklos) eingesetzt werden kann und für eine industrielle Verwendung, z.B. zur Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung, ungeeignet ist, und andererseits Vorkehrungen erfordert, die es ermöglichen, einer Verarmung des Gels an Neutralsalz aufgrund der hohen Permeabilität für Wasser bei längerdauerndem Betriebe entgegen zu wirken, z.B. ein mit einem Vorratsbehälter in Verbindung stehender Kanal, durch den frische Neutralsalzlösung unter Druck zugeführt werden kann.

Weiterhin ist es von Nachteil, dass derartige Messsonden bei längerdauerndem Gebrauch Alterungserscheinungen zeigen, die zu Potentialverschiebungen führen können, welche die Messgenauigkeit beeinträchtigen. Die Ueberwachung des Alterungszustandes derartiger Messsonden ist schwierig und erfordert zahlreiche und umständliche Messungen.

Ein bislang nicht gelöstes Problem bei Messsonden dieser Gattung besteht darin, dass das Referenzpotential häufig über längere Verwendungsdauer instabil ist und im Regelfall wesentlich abnimmt, was besonders dann eintritt, wenn unter Druckwechsel, unter dem Einfluss von Ultraschall oder in sehr verschmutzten Probelösungen gearbeitet wird.



- 8 -  
9

15.05.04  
3405431

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine Messsonde zu schaffen, bei der auf ein Diaphragma verzichtet werden kann, so dass eine hohe Konstanz des Referenzpotentials auch bei stark verschmutzten Probelösungen, bei Druck oder dem Einfluss von Ultraschall in den Probelösungen zu erreichen ist, die mit Drücken wesentlich oberhalb 10 bar belastbar ist und deren Alterungszustand auf einfache Weise ohne Zeitverlust festgelegt werden kann.

Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäss durch die im kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 1 definierte Messsonde und das im kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 15 umschriebene Verfahren zu ihrer Herstellung gelöst.

Die Messsonde der angegebenen Art weist gegenüber bekannten Messsonden zahlreiche Vorteile auf. So wird dadurch, dass das Polymer in situ im Gehäuse der Messsonde gebildet ist, erreicht, dass eine wesentlich höhere Viskosität des Polymers einstellbar ist als bei nachträglichem Einbringen des Polymers in das Gehäuse. Die hohe Viskosität des Polymers erlaubt aber den Verzicht auf die Verwendung eines Diaphragmas, z.B. eines Keramikstiftes oder einer semipermeablen Membran, zum Abschluss des Gehäuses nach aussen. Auf diese Weise werden die bei bekannten Messsonden häufig auftretenden, die Messgenauigkeit beeinträchtigenden Diaphragma-Verschmutzungen vermieden. Ausserdem wird durch die hohe Viskosität des Polymers und durch den Umstand, dass aufgrund der In-situ-Bildung des Polymers im Gehäuse dessen vollständige Ausfüllung erreicht werden kann, eine hohe Druckfestigkeit erreicht, die eine Belastung mit Drücken oberhalb 10 bar, insbesondere im Bereich bis zu 40 bar gestattet.

- 8 -  
10

3405431

Ein weiterer Vorteil der Messsonde ist darin zu sehen, dass ihr Alterungszustand visuell feststellbar ist und laufend ohne zusätzliche umständliche Messungen überwacht werden kann. Diese Möglichkeit beruht auf dem Umstand, dass der Elektrolyt in Form einer Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Ueberführungszahl in einer wässrigen Lösung dieses Salzes vorliegt, wobei die feinverteilten Partikeln des Neutralsalzes eine Trübung des Polymers, in dem sie eingeschlossen sind, hervorrufen. Diese Trübung nimmt mit fortschreitender Alterung ab, da die feinverteilten Neutralsalzpartikeln laufend in Lösung gehen, bis im Endzustand eine Lösung mit wesentlich geringerer Trübung vorliegt. Zwischen dem im ursprünglichen Zustand vorliegenden ersten Bereich, in dem die feinteiligen Neutralsalzpartikeln homogen suspendiert sind, und einem zweiten Bereich, in dem die Neutralsalzpartikeln in Lösung gegangen sind kommt es zur Ausbildung einer deutlich sichtbaren Phasengrenze, deren Fortschreiten beobachtet werden kann. Aus der Lage der Phasengrenze und ihre Wanderungsgeschwindigkeit kann auf den Alterungszustand und die Geschwindigkeit der Alterung geschlossen werden.

Bevorzugte Ausgestaltungen der Messsonde sind in den Patentansprüchen 2 bis 14 umschrieben.

Besonders gute Ergebnisse hinsichtlich der Porengrösse, der Viskosität des Polymers und seiner Fähigkeit, den in Form einer Suspension vorliegenden Elektrolyten einzuschliessen und eine vorteilhafte Diffusionsrate zu gewährleisten, werden mit einem Polymer gemäss den Patentansprüchen 2 und 5 erhalten, insbesondere aber durch die Ausgestaltungen gemäss den Patentansprüchen 4 bis 6.

- 10 -  
11

15.00.00

3405431

Durch den Gehalt an feinteiligen Oxyden gemäss Patentanspruch 4, insbesondere von Kieselgel in der in Patentanspruch 5 angegebenen Menge und mit der in Patentanspruch 6 angegebenen Teilchengrösse, löst sich eine besonders hohe Viskosität und Elastizität des aus Polymer und Elektrolyt gebildeten Gels erreichen.

Die feinteiligen Oxyde bewirken nicht nur eine signifikante Erhöhung der Viskosität sondern gleichzeitig eine merkliche Verbesserung der mechanischen Festigkeit. Ausserdem wirken die genannten Oxyde gleichzeitig als Adsorptionsmittel für Fremdionen.

Besonders vielseitige Einsatzmöglichkeiten der Messsonde gestatten Elektrolytzusammensetzungen entsprechend den Patentansprüchen 6 bis 9.

Durch den Gehalt an einem den Wasserdampfpartialdruck erniedrigenden Mittel gemäss Anspruch 10, wobei Glycerin besonders bevorzugt ist, wird auch bei längerer ungeschützter Lagerung der Messsonde ein Austrocknen verhindert.

Ein besonders vorteilhafter und leicht zu realisierender Aufbau der Messsonde ist in den Patentansprüchen 11 und 12 umschrieben, wobei die Messsonde sowohl gemäss Patentanspruch 13 als Bezugselektrode oder gemäss Patentanspruch 14 als Einstabmesskette ausgebildet sein kann. Im letzteren Fall können sowohl der Bezugselektrolyt als auch der Brückenelektrolyt in Form eines Gels, wie beschrieben, vorliegen.

Das im kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 15 beschriebene Herstellungsverfahren ermöglicht eine einfache, mit geringem Zeit- und Kostenaufwand durchzuführende Herstellung der Messsonde. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, dass die

- 11 -  
10

3405431

Viskosität des aus Polymer und Neutralsalzsuspension gebildeten Gels entsprechend den gestellten Anforderungen exakt eingestellt werden kann und dass ausserdem die Bildung unerwünschter Hohlräume, die bei Druckbelastung zu einer Zerstörung der Messsonde führen können, unterbunden werden kann. Ausserdem lassen sich durch geeignete Wahl der zur Bildung des Polymers erforderlichen Momomere und/oder Präpolymere die Porengrösse des Polymers und damit dessen Diffusionsverhalten einwandfrei steuern.

Bevorzugte Ausführungsformen dieses Verfahrens sind in den Patentansprüchen 16 bis 18 umschrieben, wobei der Patentanspruch 16 eine bevorzugte Elektrolytkombination und die Patentansprüche 17 und 18 bevorzugte Kombinationen von Ausgangsmaterialien zur Herstellung des Polymers beinhalten.

Die Messsonde der eingangs erwähnten Art kann zur Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung verwendet werden, wobei ihr Aufbau einen Einsatz bei Drücken bis zu 40 bar erlaubt. Durch die Möglichkeit, den Alterungszustand der Messsonde auf einfache Weise laufend zu überwachen, wird ausserdem eine hohe Messgenauigkeit auch bei langdauerndem Einsatz erreicht.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend anhand der Zeichnungen beschrieben, dabei zeigen:

Figur 1 eine als Bezugselektrode ausgebildete Messsonde im Längsschnitt;

Figur 2 einen Teilabschnitt der Messsonde der Figur 1 in einem ersten Alterungszustand;

- 12 -

13

3405431

- Figur 3 einen Teilabschnitt der Messsonde der Figur 1 in einem zweiten Alterungszustand;
- Figur 4 eine als Einstabmesskette ausgebildete Messsonde in verkürzter Darstellung im Längsschnitt;
- Figur 5 eine Messsonde mit verlängerter Diffusionsstrecke in schematischer Darstellung im Längsschnitt.

Figur 1 zeigt eine als Bezugselektrode ausgebildete Messsonde 2 mit einem Gehäuse 4 aus elektrisch isolierendem Material, beispielsweise Glas oder Kunststoff, z.B. Polyäthylen. Das Gehäuse 4 dient zur Aufnahme eines Bezugselektrolyten 6, der über mindestens eine Öffnung 8 beim Eintauchen der Messsonde 2 in eine in der Figur nicht dargestellt Messlösung mit dieser in Kontakt gebracht werden kann. Der Bezugselektrolyt 6 liegt in Form eines, ein feinteiliges Oxyd, insbesondere Kieselgels, enthaltenden, ionendurchlässigen mikroporösen Gels mit hoher Viskosität, z.B. 10 000 cP vor, und ist vorzugsweise ein Copolymer von Acrylamid und N,N<sup>1</sup>-Methylen-bis-acrylamid, in dessen Poren eine Suspension feinteiliger Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Ueberführungszahl in einer Lösung dieses Salzes eingeschlossen ist, wobei das Neutralsalz bevorzugt Kaliumchlorid ist. Aufgrund der suspendierten feinteiligen Neutralsalzpartikeln zeigt der gelartige Bezugselektrolyt 6 eine gleichmässige Trübung und somit ein milchiges Aussehen.

3405431

- 13 -  
14

Der Bezugselektrolyt 6 umgibt ein als einseitig offene Patrone ausgebildetes Bezugselement 10, das ebenfalls im Gehäuse 4 untergebracht ist. Das Bezugselement 10 enthält eine Elektrode 12 mit bekanntem Potential, beispielsweise eine Ag/AgCl-Elektrode, die durch einen in eine KCl-Lösung als innerem Bezugselektrolyten 14 eintauchenden chlorierten Silberdraht gebildet ist. Um ein Ausfließen des inneren Bezugselektrolyten 14 am offenen Ende 16 des Bezugselementes 10 zu verhindern, ist er in die Poren eines ionendurchlässigen mikroporösen Polymers, vorzugsweise desselben wie im Falle des Bezugselektrolyten 6, eingeschlossen. In dem dem offenen Ende 16 gegenüberliegenden Teil des Bezugselementes 10 ist ein über eine drahtförmige Zuleitung 18, z.B. einen Platindraht, mit der Elektrode 12 verbundener Steckkontakt 20 vorgesehen, über den eine Verbindung mit im Kopfteil 22 oder ausserhalb des Gehäuses 4 angeordneten Anschlusselementen hergestellt werden kann. Ausserdem ist innerhalb des Bezugselementes 10 eine Dichtung 24, z.B. eine Glas- oder Kunststoffdichtung, vorgesehen, durch die eine Berührung des Steckkontaktes 20 mit dem inneren Bezugselektrolyten 14 verhindert wird.

- 14 -  
15

3405431

Die Messsonde 2 wird bevorzugt hergestellt, indem man das Bezugselement 10 in das Gehäuse 4 einbringt, dieses evakuiert und anschliessend eine Mischung von zur Bildung Polymers bestimmten Monomeren und/oder Präpolymeren und gegebenenfalls Polymerisations- und/oder Vernetzungskatalysatoren und einer Neutralsalzsuspension, wie sie durch homogenes Verteilen feinteiliger Neutralsalzpartikeln in einer Lösung des Neutralsalzes erhalten wird, in das Gehäuse einsaugt und dort zur Polymerisation und gegebenenfalls Vernetzung bringt. Man verwendet hierzu vorzugsweise ein Gemisch aus Acrylamid und N,N<sup>1</sup>-Methylen-bis-Acrylamid, wobei der Anteil des N,N<sup>1</sup>-Methylen-bis-Acrylamids 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, beträgt, und fügt diesem Gemisch einen oder mehrere Polymerisationskatalysatoren hinzu. Für die Polymerisation auf chemischem Wege werden (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, die vorteilhafterweise zusammen eingesetzt werden, und für die Photopolymerisation Riboflavin und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, die ebenfalls vorteilhafterweise zusammen eingesetzt werden, bevorzugt. Bei Verwendung des beschriebenen Gemisches erhält man ein Copolymer von Acrylamid und N,N<sup>1</sup>-Methylen-bis-Acrylamid, das eine Netzstruktur aufweist und hinsichtlich seines Diffusionsverhalten seiner Stabilität und seiner Viskosität besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweist.

Die vorteilhaften Eigenschaften des Gels werden noch weiter verbessert, wenn man ein feinteiliges Oxyd oder Oxydgemisch, z.B. SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, zusetzt. Besonders geeignet ist hierfür Kieselgel, das nicht nur eine Erhöhung der Viskosität und Elastizität sondern gleichzeitig eine signifikante Verbesserung der mechanischen Festigkeit bewirkt. Ausserdem wirken die genannten Oxyde als Adsorptionsmittel für aus der Messlösung eindringende Fremdionen.

3405431

16  
- 18 -

Zu dem in flüssiger Form vorliegenden Gemisch aus Monomeren und/oder Präpolymeren, Vernetzungskatalysator und Kieselgel fügt man dann die Neutralsalzsuspension, vorzugsweise eine Suspension von feinteiligen KCL-Partikeln in einer wässrigen 3-molaren Kaliumchloridlösung hinzu. Die Teilchengröße der KCL-Partikeln beträgt vorzugsweise 0,03 bis 0,2, insbesondere 0,05 bis 0,15, mm Die Menge des Kaliumchlorids wird zweckmässigerweise so bemessen, dass der KCL-Gehalt des fertigen Polymers mindestens 30, beispielsweise 30 bis 1500, vorzugsweise, 100 bis 800 und insbesondere 200 bis 400, Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers enthält.

Diese Mischung ergibt nach beendigter Polymerisation ein hochviskoses, mikroporöses Gel. Das Gel zeichnet sich durch eine sehr gute mechanische Festigkeit und durch eine vernachlässigbar kleine Permeabilität für Wasser aus. Letztere verhindert eine Verarmung des Gels an KCL auch bei längerdauerndem Betrieb.

Um ein Austrocknen des Gels auch bei längerer ungeschützter Lagerung zu verhindern, kann dem zur Bildung des Gels bestimmten Gemisch ein den Wasserdampfpartialdruck herabsetzendes Mittel zugesetzt werden. Hierfür eignen sich beispielsweise Glycerin, Aethylenglykol und ähnliche Verbindungen, wobei Glycerin bevorzugt ist.

Da das Gel in situ im Gehäuse 4 erzeugt wird, kann einerseits eine vollständige Ausfüllung des Gehäuses erreicht und eine Viskosität eingestellt werden, die beim nachträglichen Einfüllen des den Bezugselektrolyten 6 bildenden Gemisches nicht



3405431

- 17 -

erreicht werden könnte. Die hohe Viskosität des Bezugselektrolyten 6 bringt den Vorteil, dass auf ein Diaphragma zum Verschluss der Oeffnung 8 verzichtet werden kann. Durch die vollständige Ausfüllung des Gehäuses mit dem Bezugselektrolyten 6 wird eine hohe Druckstabilität erreicht, sodass die Messsonde mit Drücken bis zu 40 bar belastbar ist.

Die im gelartigen Bezugselektrolyten 6 suspendierten feinteiligen Neutralsalzpartikeln sind die Ursache für eine gleichmässige Trübung dieses Elektrolyten, die sich im ursprünglichen Zustand über die ganze Länge des vom Bezugselektrolyten 6 ausgefüllten Gehäuses 4 erstreckt. Diese Trübung, deren Stärke von der Konzentration und/oder der Teilchengrösse der suspendierten Neutralsalzpartikel abhängt, kann mit blossen Auge beobachtet werden.

Mit fortschreitender Alterung findet ein zunehmendes In-Lösung-Gehen der im gelartigen Bezugselektrolyten 6 suspendierten Neutralsalzpartikeln statt, wodurch allmählich eine Lösung mit wesentlich geringerer Trübung, die auf dem suspendierten Kieselgel beruht, entsteht. Dieser Vorgang wird durch ein weitgehendes Verschwinden der Trübung angezeigt, wobei in dem Teil des gelartigen Bezugselektrolyten 6, in dem alle Neutralsalzpartikeln in Lösung gegangen sind, die durch die Neutralsalzpartikeln hervorgerufene Trübung gänzlich verschwunden und nur noch die durch das Kieselgel bewirkte schwache Trübung feststellbar ist. Für die Beobachtung ist dabei insbesondere der Teilabschnitt 26 der Messsonde 2 geeignet.

18

3405431

Die Figuren 2 und 3 zeigen den Teilabschnitt 26 der in Figur 1 dargestellten Messsonde 2 in verschiedenen Alterungszuständen, wobei Figur 2 ein früheres Stadium und Figur 3 ein fortgeschrittenes Stadium der Alterung zeigt.

Aus Figur 2 geht hervor, dass der Bezugselektrolyt 6 in einem der Oeffnung 8 des Gehäuses 4 benachbarten ersten Teilbereich 28 nur eine schwache, im Vergleich zur ursprünglichen wesentlich geringer Trübung aufweist. Dieser Teilbereich ist durchscheinend, woraus folgt, dass der Bezugselektrolyt 6 im Teilbereich 28 frei von suspendierten Neutralsalzpartikeln ist. Demgegenüber weist der Bezugselektrolyt 6 in einem dem Bezugselement 10 benachbarten zweiten Teilbereich 30 die ursprüngliche Trübung aufgrund der vorhandenen Neutralsalzpartikeln auf. Zwischen dem ersten Teilbereich 28 und dem zweiten Teilbereich 30 befindet sich eine deutlich sichtbare Phasengrenze 32, die ohne Schwierigkeiten visuell exakt beobachtet werden kann. In dem in dieser Figur dargestellten frühen Stadium ist der erste Teilbereich 28 klein im Vergleich zum zweiten Teilbereich 30, d.h. die Phasengrenze 32 befindet sich in der Nähe der Oeffnung 8.

Figur 3 zeigt, dass in dem dort dargestellten fortgeschrittenen Stadium der Alterung die Phasengrenze 32 weit in Richtung des Bezugselementes 10 verschoben ist, so dass der von suspendierten Neutralsalzpartikeln freie erste Teilbereich 28 gross ist im Vergleich zum zweiten, suspendierten Neutralsalzpartikeln enthaltenden Teilbereich 30.

- 19 -

3405431

Da die Phasengrenze 32 deutlich sichtbar ist, kann ihre Wanderung in Richtung des Bezugselementes 10 ohne Schwierigkeiten visuell verfolgt werden. Da aus der Lage der Phasengrenze 32 auf den Alterungszustand des Bezugselektrolyten 6 in der Messsonde 2 geschlossen werden kann und der Zusammenhang zwischen Alterungszustand und einer damit verbundenen Potentialverschiebung bekannt ist, können bei Annäherung der Phasengrenze 32 an das Bezugselement 10 möglicherweise auftretende Potentialverschiebungen von einem Benutzer leicht erkannt und entsprechende Gegenmassnahmen rechtzeitig eingeleitet werden, ohne dass vorhergehende umständliche Messungen durchgeführt werden müssen. Eine zeitliche Verschiebung zwischen der Annäherung der Phasengrenze 32 an das Bezugselement 10 und dem Eintreten einer Potentialverschiebung kann von einem Benutzer jederzeit rechnerisch oder durch Versuche ermittelt werden.

Figur 4 zeigt eine als Einstabmesskette ausgebildete Messsonde 40 mit einem Gehäuse 42 aus elektrisch isolierendem Material, z.B. Glas oder Kunststoff, wie Polyäthylen. Das Gehäuse 42 weist mindestens eine Öffnung 44 auf, durch die ein in einem an die Wandung des Gehäuses 46 anschliessenden Ringraum 46 befindlicher Bezugselektrolyt 48 beim Eintauchen in eine Messlösung mit dieser in Berührung gebracht werden kann. Im Ringraum 46 ist ausserdem ein Bezugselement 50 untergebracht, dessen Aufbau demjenigen des Bezugselementes 10 in Figur 1 entspricht. Der Ringraum 46 umgibt einen Innenraum 52, in dem eine Ableitelektrode 54, z.B. ein Silber-Draht angeordnet ist. Die über eine Leitung 56, z.B. einem Platindraht, mit einem Kontaktelement 58 verbundene Ableitelektrode

20  
- 29 -

3405431

54 ist von einem Innenpuffer 60 umgeben. Um einen Ionenaustausch zwischen dem Innenpuffer 60 mit einer Messlösung beim Eintauchen in diese zu erreichen, ist der untere Teil des Innenraumes 52 mit einer ionensensitiven Membran 62, z.B. einer Glasmembran, versehen. Ausserdem befindet sich im Innenraum 52 in der Nähe des Kontaktelementes 58 eine Dichtung 64, mit deren Hilfe verhindert werden kann, dass der Innenpuffer 60 mit dem Kontaktelement 58 und gegebenenfalls mit im Kopfteil 66 der Messsonde 40 oder ausserhalb des Gehäuses 42 angeordneten Anschlusselementen in Berührung kommt.

Die Herstellung der Messsonde 40 kann in analoger Weise wie diejenige der Messsonde 2 erfolgen. Die Funktionsweise der Messsonde 40 ist insbesondere bezüglich der Ueberwachung des Alterungszustandes derjenigen der Messsonde 2 analog.

Figur 5 zeigt eine schematische Darstellung einer Messsonde 70 mit stark verlängerter Diffusionsstrecke. Die Messsonde 70 weist ein Gehäuse 72 aus elektrisch isolierendem Material, beispielsweise Glas oder Kunststoff, z.B. Polyäthylen, auf. Im Inneren des Gehäuses 72 ist eine als Patrone ausgebildete Bezugselektrode 74, deren Aufbau der Messsonde 2 entspricht und die ein rohrförmiges Gehäuse 76 aufweist, das dem Gehäuse 4 der Messsonde 2 entspricht, mit der Ausnahme, dass das rohrförmige Gehäuse 76 an seinem unteren Ende 78 geschlossen, d.h. keine Oeffnung aufweist, und an seinem oberen Ende 80 offen ist. Im Inneren der Bezugselektrode 74 ist eine innere Bezugselektrode 82, z.B. eine Ag/AgCl-Elektrode, untergebracht, die über eine Leitung 84, z.B. einen Pt-Draht, mit im

- 21 -

3405431

Kopfteil 86 des Gehäuses 72 oder ausserhalb angeordneten Anschlusselementen verbunden werden kann. Die Bezugselektrode 74 ist vollständig von einem gelierten Elektrolyten 88, der das Gehäuse 72 vollständig ausfüllt, umgeben. Die Zusammensetzung des Elektrolyten 88 ist gleich derjenigen des Elektrolyten in der Bezugselektrode 74 und entspricht beispielsweise derjenigen des Bezugselektrolyten 6. Ueber eine am unteren Ende 90 des Gehäuses 72 angeordnete Oeffnung 92 kann der Elektrolyt 88 beim Eintauchen der Messsonde 70 in eine in der Figur nicht dargestellten Messlösung mit dieser in Kontakt gebracht werden.

Aus der Figur 5 ist ersichtlich, dass die Diffusionsstrecke, d.h. die Weglänge von der Oeffnung 92 bis zur inneren Bezugselektrode 82 im Vergleich zu derjenigen bei der Messsonde 2 in Figur 1 erheblich verlängert ist. Sie erstreckt sich von der Oeffnung 92 bis zum oberen Ende 80 des rohrförmigen Gehäuses 76 und von dort bis zur inneren Bezugselektrode 82. Mit fortschreitender Alterung wandert die Phasengrenze zwischen der nur schwach getrübten Lösung, in der alle Neutralsalzpartikel gelöst sind, und der Suspension, die durch die darin suspendierten Neutralsalzpartikeln eine Trübung aufweist, zunächst von der Oeffnung 92 bis zum oberen Ende 80 des rohrförmigen Gehäuses 76 und dann innerhalb des rohrförmigen Gehäuses 76 bis zur inneren Bezugselektrode 82. Erst wenn die Phasengrenze die innere Bezugselektrode 82 erreicht hat, beginnt die Spannung der Bezugselektrode zu driften. Daraus folgt, dass diese Ausgestaltung gegenüber der in Figur 1 dargestellten eine erheblich längere Lebensdauer besitzt.

- 40 -  
21

3405431

### Beispiel

Eine erste wässrige Lösung wurde aus 40 g Acrylamid, 2,75 g Äthylen-bis-(acrylamid) und 0,23 ml N,N,N',N'-Tetramerhylethyldiamin in 200 ml 3 mol/l Kaliumchloridlösung hergestellt.

Eine zweite Lösung wurde aus 0,14 g Ammoniumpersulfat in 200 ml 3 mol/l Kaliumchloridlösung hergestellt. Beide Lösungen wurden mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt, bis vollständige homogene Lösungen erhalten wurden.

Die erste Lösung wurde mit einer Wasserstrahlpumpe entgast, sodann wurde in einem ausreichend grossen Becherglas die beiden Lösungen miteinander vereinigt. Sofort wurden zu dieser Lösung 120 g festes Kaliumchlorid einer Teilchengrösse kleiner als 0,1 mm und 120 g feinteiliges Kieselgel zugesetzt. Die Gesamtmischung wurde zu einer homogenen Paste sorgfältig durchgemischt, 15 Elektroden wurden in diese Paste hineingestellt, dann wurde 3 Minuten in einem Exsikkator abgesaugt.

Danach wurde der Exsikkator langsam belüftet, wobei die Paste in die Elektroden hineingesaugt wurde. Die Elektroden blieben bis zum Auspolymerisieren im Becherglas stehen und waren dann fertig zur Weiterbearbeitung. Die Topfzeit des Polymers betrug ca. 20 Minuten.

So hergestellte Elektroden wurden mit entsprechend hergestellten Elektroden verglichen, bei denen dem Polymer kein Kieselgel und kein festes KCl, zugesetzt worden war.

- 23 -

15-02-01

3405431

# 1. Druckwechselbeständigkeit

Durch eine pneumatische Impulsschaltung wurden die Elektroden abwechselnd 15 Minuten unter einem Druck von etwa 6 bar gesetzt und 15 Minuten entspannt. Der Versuch wurde bei Umgebungstemperatur mit 400 Zyklen durchgeführt. Die Elektroden tauchten in eine Mischung aus Bohremulsion und Redoxpuffer im Verhältnis 1 : 1 ein. Dieser Mischung waren 10 % Kaliumdichromat zugegeben worden. Dieses tatsächlichen Verhältnissen in der Industrie entsprechende Gemisch ist jedem Bezugssystem sehr abträglich.

Die Bezugsspannung wurde vor und nach dem Versuch in verschiedenen Pufferlösungen sowie in einer Lösung von 3 Mol KCl je Liter gegen eine Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Bezugselektrode gemessen.

	<u>Elektrode ohne Kieselgel + KCl</u>		<u>Elektrode mit Kieselgel + KCl</u>	
	<u>Vor (mV)</u>	<u>Nach (mV)</u>	<u>Vor (mV)</u>	<u>Nach (mV)</u>
pH 4,01	-33,9	-21,5	-42,5	-41,7
pH 7,00	-33,1	-22,1	-40,9	-41,6
pH 9,21	-33,2	-24,1	-42,0	-43,3
KCl	-33,1	-16,9	-41,5	-40,4

Es ist ersichtlich, dass die Elektrode mit Kieselgel und KCl im organischen Polymer während der Versuchsdauer eine nahezu konstante Bezugsspannung besass, während bei der Vergleichselektrode die Bezugsspannung erheblich abgesunken war.

24  
- 25 -

3405431

## 2. Beständigkeit gegen Ultraschalleinfluss

In diesem Versuch wurden die gleichen Vergleichselektroden verwendet. Diese tauchten in Wasser ein und wurden kontinuierlich Ultraschall ausgesetzt. Der Versuch wurde wiederum bei Umgebungstemperatur, und zwar während zwei Monaten, durchgeführt. Als Medium wurde Trinkwasser verwendet. Die Bezugsspannung wurde vor und nach dem Versuch in verschiedenen Pufferlösungen sowie einer wässrigen Lösung von 3 Mol KCl je Liter gemessen.

### Pufferlösung

### Bezugsspannung

	<u>Elektrode ohne Kieselgel + KCl</u>		<u>Elektrode mit Kieselgel + KCl</u>	
	<u>Vor (mV)</u>	<u>Nach (mV)</u>	<u>Vor (mV)</u>	<u>Nach (mV)</u>
pH 4,01	-34,8	-20,9	-41,9	-41,0
pH 7,00	-34,2	-20,0	-41,1	-40,3
pH 9,21	-33,9	-18,5	-42,5	-41,2
KCl	-34,1	-19,5	-41,1	-40,7

Wiederum ist ersichtlich, dass unter der Einwirkung von Ultraschall bei der Vergleichselektrode die Bezugsspannung in der Versuchszeit von zwei Monaten stark abnahm, während die Bezugsspannung bei der erfindungsgemässen Elektrode nahezu konstant blieb.



25  
- 24 -

3405431

### 3. Beständigkeit gegen stark verschmutzte Lösungen

In einem weiteren Versuch wurde als Medium ein Abwasser aus der Papierindustrie mit geringen Sulfidkonzentrationen (mit Wasser 1 : 1 verdünnt) verwendet. Die Elektroden tauchten in das Medium ein und wurden kontinuierlich Ultraschall ausgesetzt. Die Versuchsdauer betrug zwei Monate. Die Versuchstemperatur lag bei Umgebungstemperatur.

#### Pufferlösung

#### Bezugsspannung

	<u>Elektrode ohne Kieselgel + KCl</u>		<u>Elektrode mit Kieselgel + KCl</u>	
	<u>Vor (mV)</u>	<u>Nach (mV)</u>	<u>Vor (mV)</u>	<u>Nach (mV)</u>
pH 4,01	-32,9	-39,3	-41,7	-40,8
pH 7,00	-32,2	-37,4	-41,1	-40,5
pH 9,21	-31,5	-44,0	-42,0	-41,0
KCl	-31,5	-10,4	-41,0	-41,9

Es ist ersichtlich, dass bei diesen Versuchsbedingungen die Bezugsspannung bei der Vergleichselektrode stark schwankte und teils zunahm, teils abnahm. Dieser Sachverhalt ist ein typisches Merkmal für einen verschmutzten Uebergang zwischen Bezugselektrolyt und Messlösung. Bei der erfindungsgemässen Elektrode dagegen blieb die Bezugsspannung wieder nahezu konstant.

26  
- 25 -

3405431

# BezugszeichenListe

2	Messsonde (als Bezugselektrode ausgebildet)
4	Gehäuse
6	Bezugselektrolyt
8	Oeffnung
10	Bezugselement
12	Elektrode
14	inn. Bezugselektrolyt
16	offenes Ende des Bezugselementes
18	drahtförmige Leitung, z.B. Platindraht
20	Steckkontakt
22	Kopfteil
24	Dichtung
26	Teilabschnitt
28	erster Teilbereich (Oeffnung & benachbart)
30	zweiter Teilbereich (Bezugselement 10 benachbart)
32	Phasengrenze
40	Messsonde (als Einstabmesskette ausgebildet)
42	Gehäuse
44	Oeffnung
46	Ringraum
48	Brückenelektrolyt
50	Bezugselement
52	Innenraum
54	Ableitelektrode
56	Leitung, z.B. Pt-Draht
58	Kontaktelement
60	Innenpuffer
62	Ionensensitive Membran
64	Dichtung

3405431

27  
- 26 -

70	Messsonde
72	Gehäuse
74	Bezugselektrode
76	rohrförmiges Gehäuse
78	unteres Ende des Gehäuses 76
80	oberes Ende des Gehäuses 76
82	innere Bezugselektrode
84	Leitung
86	Kopfteil des Gehäuses 72
88	gelierter Elektrolyt
90	unteres Ende des Gehäuses 72
92	Öffnung

28

3405431

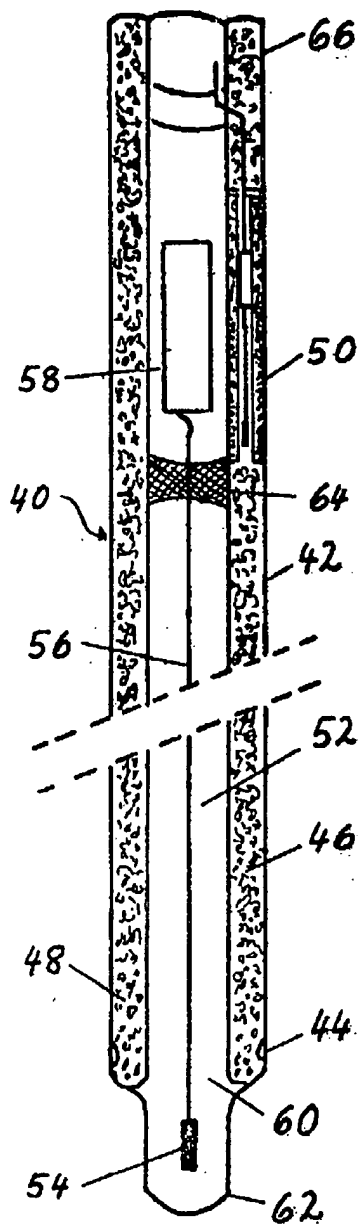


FIG. 4

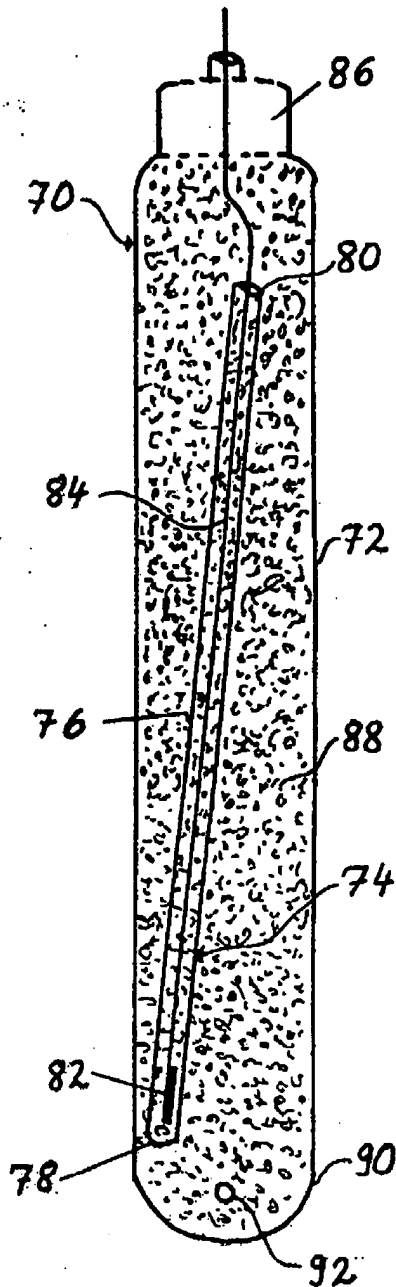


FIG. 5

Nummer: 34 05 431  
 Int. Cl.<sup>3</sup>: G 01 N 27/50  
 Anmeldetag: 15. Februar 1984  
 Offenlegungstag: 28. März 1985

- 29 -

3405431

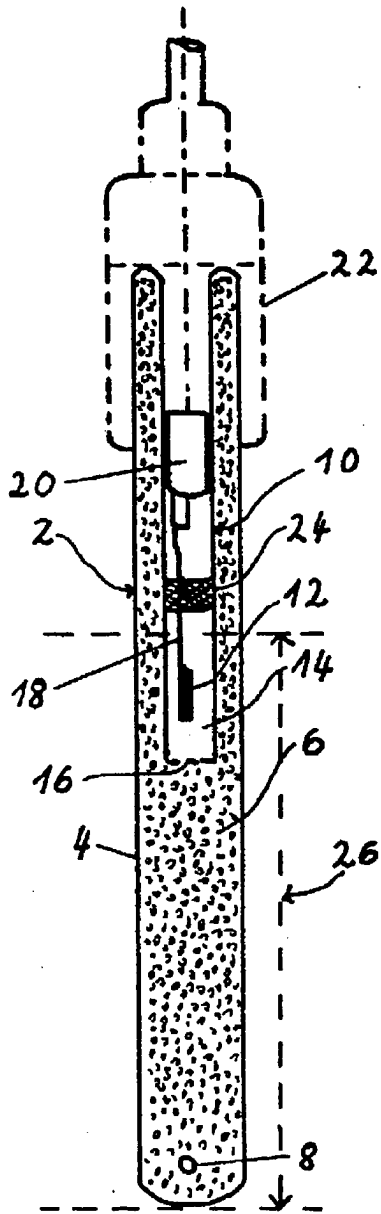


FIG. 1

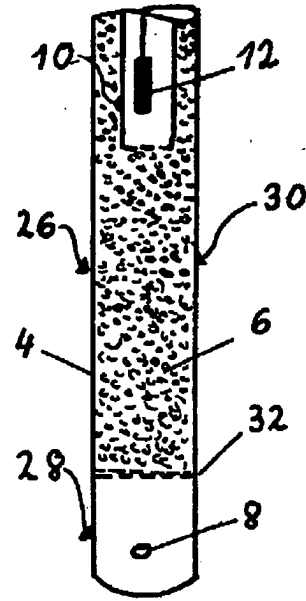


FIG. 2

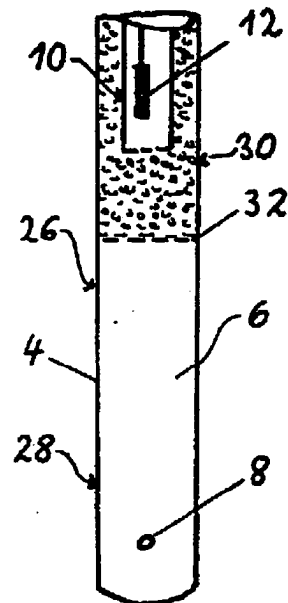


FIG. 3